

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116681

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C08G 77/18

(21)Application number : 09-306646

(71)Applicant : TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1997

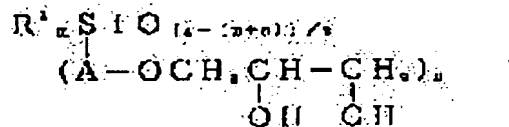
(72)Inventor : NODA IPPEI
YAMAWAKI MASAJI

(54) POLYMETHYLSILYLSESQUIOXANE PARTICLE AND DISPERSION OF THE SAME IN HYDROPHILIC SOLVENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject particles capable of achieving both excellent wettability with hydrophilic solvents and excellent heat resistance and useful as a filler for synthetic resins or the like by introducing specific glyceryl group-containing organosiloxane units and methylsiloxane units as main siloxane units.

SOLUTION: The polymethylsilsesquioxane particles have (Z1) siloxane units of formula I [R1 is a 1-3C alkyl; A is a 2-4C alkylene; (m) is 0, 1; (n) is 1, 2, wherein (m)+(n)=1, 2] and (Z2) siloxane units of formula II. The particles are obtained by subjecting a silanol-forming compound (e.g. 3- glyceroxypropyltrimethoxysilane) capable of forming Z1 and a silanol-forming compound (e.g. methyltrimethoxysilane) capable of forming Z2 to a silanol group-dehydrating and condensing reaction comprising hydrolysis and polycondensation reactions in an aqueous medium.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

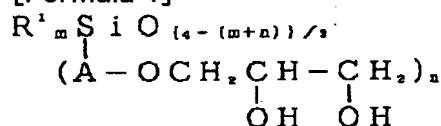
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

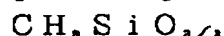
[Claim(s)]

[Claim 1] The poly methyl silsesquioxane system particle characterized by having the siloxane unit shown by one of the siloxane units which consider as the siloxane unit which main-constitutes it, and are shown by the following formula 1 or two or more, and the following formula 2.

[Formula 1]



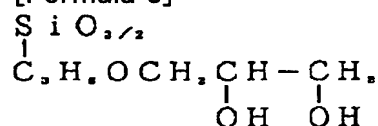
[Formula 2]



(Integer with which alkylene group [of the alkyl group A: carbon numbers 2-4] m of the R¹: carbon numbers 1-3 and n: m are 0 or 1, and n is 1 or 2 in a formula 1, and it is satisfied of m+n=1 or 2)

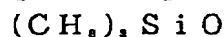
[Claim 2] The poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 1 which has the siloxane unit shown by the following formula 3 as a siloxane unit shown by the formula 1.

[Formula 3]



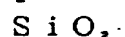
[Claim 3] The poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 1 or 2 which has the siloxane unit shown by the following formula 4 as a siloxane unit at a rate not more than 5 mol % to the siloxane unit shown by the formula 2.

[Formula 4]



[Claim 4] The poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 1 or 2 which has the siloxane unit shown by the following formula 5 as a siloxane unit at a rate not more than 5 mol % to the siloxane unit shown by the formula 2.

[Formula 5]



[Claim 5] The poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 1, 2, 3, or 4 which has the siloxane unit shown by the formula 1 at 1–10–mol % of a rate to the siloxane unit shown by the formula 2.

[Claim 6] The part which consists of siloxane units shown by the siloxane unit and formula 5 which are shown by the part or formula 2 which consists of siloxane units shown by the part which consists of siloxane units shown by the formula 2, the siloxane unit shown by the formula 2, and the formula 4 is used as a core. The poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 5 which has the core shell structure which uses as shell the part which consists of siloxane units shown by the part or formula 3 which consists of siloxane units shown by the formula 1.

[Claim 7] The poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 whose mean particle diameter is 0.1–3.0 micrometers.

[Claim 8] The dispersing element which distributed the poly methyl silsesquioxane system particle according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 in the hydrophilic medium.

[Claim 9] The dispersing element according to claim 8 whose hydrophilic medium is one or two hydrophilic media or more which are chosen from water, lower alcohol, and the alkane diol of carbon numbers 2–4.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the dispersing element which distributed the poly methyl silsesquioxane system particle and this in the hydrophilic medium. Inorganic oxide particles by which surface treatment was carried out by the polyorganosiloxane particle, the silane coupling agent, etc., such as a silica and an alumina, are widely used as a surface lubricating agent of fillers, such as synthetic resin and paint, and a synthetic-resin film. These particles need to fit the surface physical properties so that the wettability (getting wet *****) which was excellent to the medium by which it is applied may be demonstrated. Moreover, these particles need to demonstrate the outstanding thermal resistance, and for this particle not to condense or for the wettability not to fall, when the medium system containing it is heat-treated. This invention relates to the dispersing element which distributed the poly methyl silsesquioxane system particle and this which satisfy above wettabilities and thermal resistance simultaneously in the hydrophilic medium, when using a hydrophilic medium as a medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the poly methyl silsesquioxane system particle is obtained with the aqueous sol-gel method which used methyltrichlorosilan or methyl trialkoxysilane. There is an example which carries out the polymerization of the polyester using the dispersing element which distributed this poly methyl silsesquioxane system particle in ethylene glycol as a case using the dispersing element which distributed the poly methyl silsesquioxane system particle obtained by such approach in the hydrophilic medium (JP,4-58818,B). however -- while it has the advantage that many silanol groups remain on the front face, therefore the wettability over hydrophilic media, such as ethylene glycol, is good for the poly methyl silsesquioxane system particle obtained with the above aqueous sol-gel methods -- the polymerization of a heating process, for example, polyester, -- there is a fault that it is in process, and the silanol groups which remain on a front face start dehydration condensation, and they form secondary floc. Although to block using carrying out stoving of the silanol group which remains on the particle front face to reinforcement, and eliminating it about this poly methyl silsesquioxane system particle, or trimethyl alkoxysilane is also tried, a wettability [as opposed to a hydrophilic medium in what eliminated the silanol group which remains on a front face in this way, or the blocked thing] will get remarkably bad. Moreover, although the poly methyl silsesquioxane system particle which surface denaturation is carried out by the alkoxysilane which has an epoxy group, and has an epoxy group on a particle front face is also proposed (JP,2-163127,A), this thing has bad thermal resistance and secondary floc

and an aberrant form-like particle tend to generate it in a heating process. By the conventional poly methyl silsesquioxane system particle, the wettability and thermal resistance to a hydrophilic medium cannot be reconciled, and the outstanding property which the poly methyl silsesquioxane system particle has as a result cannot be demonstrated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is the point that the wettability over a hydrophilic medium and thermal resistance cannot be reconciled, by the conventional poly methyl silsesquioxane system particle.

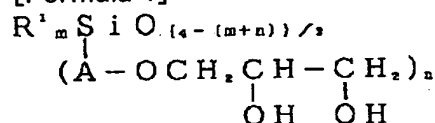
[0004]

[Means for Solving the Problem] The deer was carried out, this invention persons considered as the siloxane unit which main-constitutes it, as a result of inquiring that the above-mentioned technical problem should be solved, and the poly methyl silsesquioxane system particle which has the specific ORGANO siloxane unit permuted by the organic radical which has a glyceryl group, and a methyl siloxane unit found out the surely suitable thing.

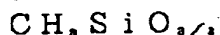
[0005] That is, this invention relates to the poly methyl silsesquioxane system particle characterized by having the siloxane unit shown by one of the siloxane units which consider as the siloxane unit which main-constitutes it, and are shown by the following formula 1 or two or more, and the following formula 2.

[0006]

[Formula 1]



[Formula 2]



[0007] The integer with which alkylene group [of the alkyl group A:carbon numbers 2-4] m of the R1:carbon numbers 1-3 and n:m are 0 or 1, and n is 1 or 2 in a formula 1, and it is satisfied of m+n=1 or 2 [0008] The poly methyl silsesquioxane system particle of this invention is

polyorganosiloxane obtained hydrolysis and by carrying out condensation polymerization by the dehydration condensation reaction of a silanol group in a drainage system medium in the silanol plasticity silicon compound which will form the siloxane unit shown by the silanol plasticity silicon compound which will form the siloxane unit shown by the formula 1, and the formula 2.

[0009] The poly methyl silsesquioxane system particle of this invention obtained by the dehydration condensation reaction of the silanol group in the inside of the above drainage system media 1) The homogeneous-system particle obtained by performing a silanol generation reaction and its dehydration condensation reaction using the mixed stock of all silanol plasticity silicon compounds, 2) the siloxane unit shown by the formula 2 By performing a silanol generation reaction and its dehydration condensation reaction using mixture with the silanol plasticity silicon compound which will form the siloxane unit shown by a formula 4 or a formula 5 which is later mentioned with the silanol plasticity silicon compound or this which will be formed The particle which serves as a core beforehand is made to generate. Next, the particle which has the so-called core shell structure acquired by performing a silanol generation reaction and its dehydration condensation reaction to the particle used as this core similarly using the silanol plasticity silicon compound which will form the siloxane unit shown by the formula 1 or the

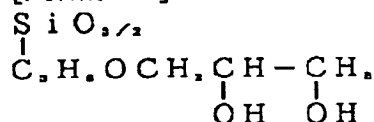
formula 3 is included.

[0010] The siloxane unit in $1m=0$, the siloxane unit in $n=1$, $2m=0$, the siloxane unit in $n=2$, $3m=1$, and $n=1$ is included by the siloxane unit shown by the formula 1. In each above-mentioned siloxane unit of 1-3, A in a formula 1 is the alkylene group of carbon numbers 2-4, and R1 in a formula 1 is the alkyl group of carbon numbers 1-3 in the above-mentioned siloxane unit of 3.

[0011] Also in the above-mentioned siloxane unit of 1-3 shown by the formula 1, the siloxane unit shown by the following formula 3 is desirable as a siloxane unit shown by the formula 1.

[0012]

[Formula 3]



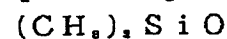
[0013] The poly methyl silsesquioxane system particle of this invention is what is constituted and changes main in the siloxane unit shown by the siloxane unit shown by the formula 1, and the formula 2. therefore, the siloxane unit shown by the siloxane unit shown by the formula 1 in [all / that constitutes it] a siloxane unit, and the formula 2 -- these sum totals -- at least -- more than 50 mol % -- although it is what it has -- more than 75 mol % -- what it has -- desirable -- more than 95 mol % -- what it has is still more desirable.

[0014] This invention is not what restricts especially a rate with the siloxane unit shown in the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention by the siloxane unit shown by the formula 1, and the formula 2. the siloxane unit shown by the formula 2 in the siloxane unit usually shown by the formula 1 although the rate can be suitably chosen according to the class of hydrophilic medium by which this poly methyl silsesquioxane system particle is applied -- receiving -- less than [10 mol %] -- it considers as 1-10-mol % of a rate preferably.

[0015] Although the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention has the siloxane unit shown by one or two or more, and the formula 2 of the siloxane unit which considers as the siloxane unit which main-constitutes it, and is shown by the formula 1, in addition to these siloxane units, it can also have the siloxane unit shown by the following formula 4. In this case, the rate of the siloxane unit shown by the formula 4 is made into less than [5 mol %] to the siloxane unit shown by the formula 2.

[0016]

[Formula 4]



[0017] Moreover, in addition to the siloxane unit shown by the siloxane unit shown by the formula 1, and the formula 2, the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention can also have the siloxane unit shown by the following formula 5. In this case, the rate of the siloxane unit shown by the formula 5 is made into less than [5 mol %] to the siloxane unit shown by the formula 2.

[0018]

[Formula 5]



[0019] The poly methyl silsesquioxane system particle which has the siloxane unit shown by the formula 4 or the formula 5 exceeding five-mol % to the siloxane unit shown by the formula 2 is

not desirable in order to come to include many aberrant form-like particles other than a spherical particle and for mechanical physical properties to fall.

[0020] Silanol plasticity silicon compound (b) which will form the siloxane unit shown by silanol plasticity silicon compound (b) which will form the siloxane unit shown that the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention described above by the formula 1, and the formula 2 is used. Moreover, silanol plasticity silicon compound (d) which will form the siloxane unit shown by the silanol plasticity silicon compound (Ha) or formula 5 which will form the siloxane unit which is shown by the formula 4 in addition to these is used. It can manufacture by the well-known method of performing hydrolysis and condensation polymerization to the bottom of catalyst existence in a drainage system medium, for example, the approach indicated by JP,63-295637,A.

[0021] If the silanol plasticity silicon compound used for manufacture of the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention is illustrated As silanol plasticity silicon compound (b), 3-glycero KISHIPURO pill trimethoxysilane, JI (3-glycero KISHIPUROPIRU) dimethoxysilane, methyl, 3-glycero KISHIPURO pill dimethoxysilane, etc., As silanol plasticity silicon compound (b), methyl trimethoxysilane, As a silanol plasticity silicon compound (Ha), methyltrichlorosilane, methyl acetoxysilane, etc. Dimethyldimethoxysilane, Tetraethyl silicate, a tetra-KURORU silane, etc. are mentioned as silanols plasticity silicon compound (d), such as dimethyldichlorosilane and an octamethyl tetra-siloxane.

[0022] According to this invention, the ring opening reaction of a glycidoxy radical and the water can be carried out in process of the dehydration condensation reaction of the silanol group generated in the silanol formation reaction list in the drainage system medium using the silane compound with which the silicon atom was permuted by glycidoxy alkyl as silanol plasticity silicon compound (b), and a GURISEROKISHI radical can be made to generate in the above mentioned manufacture of the poly methyl silsesquioxane system particle.

[0023] As a silanol plasticity silicon compound which has this glycidoxy radical, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, JI (3-glycidoxy propyl) dimethoxysilane, methyl, 3-glycide pheasant propyl dimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0024] To the poly methyl silsesquioxane system particle obtained by this well-known approach, the silanol group which did not participate in a polysiloxane formation reaction usually contains. According to this invention, that to which the content rate of this silanol group was reduced as much as possible turns into what suited the object of this invention. Although the approach of making carry out dehydration condensation of the silanol group to this, and blocking a silanol group using trialkyl silanol plasticity silicon compounds, such as an approach of performing dry heat treatment at 1100-200 degree C temperature, 2 trimethylmethoxysilane, and a triethyl hydrogen silane, although especially the method of reducing this silanol group is not restricted etc. is mentioned, among these, the dry heat treatment of this invention of 1 is simple, and is advantageous.

[0025] According to this invention, the content rate of the silanol group which exists in a particle front face governs the physical properties of the poly methyl silsesquioxane system particle front face obtained characteristic. The content rate of the silanol group on this front face of a particle can be measured using FT-IR mentioned later. That is, it is computed by the extinction quotient in the characteristic absorption wave number of the silanol group to a specific reference standard. In this case, in the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention, it is desirable to carry out to 0.15 or less as an extinction quotient to the absorbance which the poly methyl silsesquioxane system particle of not heat-treating [which

was obtained with the drainage system sol-gel method as a reference standard] has, and carrying out to 0.1 or less is still more desirable.

[0026] Since the GURISEROKISHI radical has given the hydrophilic property to the particle front face as it becomes what was excellent in the wettability to a hydrophilic medium, for example, water, lower alcohol, and ethylene glycol and described above, since it had the hydrophilic property based on a GURISEROKISHI radical, unlike a silanol group, the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention obtained in this way becomes what physical properties did not change with heat-treatment and was excellent in thermal resistance.

[0027] Although especially this invention does not restrict the particle diameter about the poly methyl silsesquioxane system particle, a 0.1–3.0-micrometer thing can usually apply it advantageously as mean particle diameter.

[0028] The dispersing element of this invention distributes the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention which was explained above in a hydrophilic medium. although this invention is not what restricts especially the hydrophilic medium used here -- as this hydrophilic medium -- the alkane diol of the carbon numbers 2–4, such as lower alcohol, such as 1 water, two methanols, and ethanol, 3 ethylene glycol, propylene glycol, and 1,4-butanediol, and 4 -- said mixed medium of 1–3 is mentioned.

[0029] Although this invention does not restrict especially the method of preparing a dispersing element, it is desirable to carry out crack processing of the secondary floc contained in the poly methyl silsesquioxane system particle on the occasion of preparation of a dispersing element, and to consider as a primary particle. After distributing the approach and 2 poly methyl silsesquioxane system particle which are distributed in a hydrophilic medium with a mechanical agitation mixing means after carrying out dry type crack processing for example, of the 1 poly methyl silsesquioxane system particle at this into a hydrophilic medium with a mechanical agitation mixing means, the approach of carrying out wet crack processing etc. is mentioned. As the above mentioned mechanical agitation mixing means, a well-known homomixer, a Sand grinder, a wet ball mill, etc. are mentioned. What usually distributed the poly methyl silsesquioxane system particle at 1 – 40% of the weight of a rate to the hydrophilic medium as a dispersing element in this invention is prepared.

[0030]

[Embodiment of the Invention] As an operation gestalt of the poly methyl silsesquioxane system particle of this invention, the following 1–7 are mentioned as a suitable example.

1) A homogeneous-system poly methyl silsesquioxane system particle with a mean particle diameter of 0.6 micrometers which it has as a siloxane unit which constitutes it at a rate of 3-glycero KISHIPURO pill siloxane unit / methyl siloxane unit = 7.5 / 100 (mole ratio) (P-1)

[0031] 2) The poly methyl silsesquioxane system particle which has core shell structure with a mean particle diameter of 0.6 micrometers which is the particle which it has as a siloxane unit which constitutes it at a rate of 3-GURISEROKISHI propylmethyl siloxane unit / methyl siloxane unit = 5.3 / 100 (mole ratio), uses as a core the part constituted per methyl siloxane, and uses as shell the part constituted per 3-GURISEROKISHI propylmethyl siloxane (P-2)

[0032] 3) A homogeneous-system poly methyl silsesquioxane system particle with a mean particle diameter of 1.0 micrometers which it has as a siloxane unit which constitutes it at a rate of a JI (3-glycero KISHIPUROPIRU) siloxane unit / methyl siloxane unit = 3.1 / 100 (mole ratio) (P-3)

[0033] 4) A homogeneous-system poly methyl silsesquioxane system particle with a mean particle diameter of 0.6 micrometers which it has as a siloxane unit which constitutes it at a

rate of 3-glycero KISHIPURO pill siloxane unit / methyl siloxane unit / dimethylsiloxane unit =10/100/5 (mole ratio) (P-4)

[0034] 5) A homogeneous-system poly methyl silsesquioxane system particle with a mean particle diameter of 2.0 micrometers which it has as a siloxane unit which constitutes it at a rate of 3-glycero KISHIPURO pill siloxane unit / methyl siloxane unit / silicic acid anhydride unit =10/100/5 (mole ratio) (P-5)

[0035] 6) The poly methyl silsesquioxane system particle which has core shell structure with a mean particle diameter of 0.7 micrometers which is the particle which it has as a siloxane unit which constitutes it at a rate of 3-glycero KISHIPURO pill siloxane unit / methyl siloxane unit / dimethylsiloxane unit =10/100/5 (mole ratio), uses as a core the part constituted per a methyl siloxane unit and dimethylsiloxane, and uses as shell the part constituted per 3-glycero KISHIPURO pill siloxane (P-6)

[0036] 7) The poly methyl silsesquioxane system particle which has core shell structure with a mean particle diameter of 0.7 micrometers which is the particle which it has as a siloxane unit which constitutes it at a rate of 3-glycero KISHIPURO pill siloxane unit / methyl siloxane unit / silicic acid anhydride unit =10/100/5 (mole ratio), uses as a core the part constituted per a methyl siloxane unit and silicic acid anhydride, and uses as shell the part constituted per 3-glycero KISHIPURO pill siloxane (P-7)

[0037] As an operation gestalt of the dispersing element of this invention, the following 8-10 are mentioned as a suitable example.

8) The dispersing element which made the water 94 weight section distribute one poly methyl silsesquioxane system particle 6 weight section of above mentioned 1-above mentioned 7.

[0038] 9) The dispersing element which made the methanol 94 weight section distribute one poly methyl silsesquioxane system particle 6 weight section of above mentioned 1-above mentioned 7.

[0039] 10) The dispersing element which made the ethylene glycol 94 weight section distribute one poly methyl silsesquioxane system particle 6 weight section of above mentioned 1-above mentioned 7.

[0040]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given and the configuration and effectiveness of this invention are hereafter made concrete, it is not that this invention is limited to this example. In addition, in the following examples and examples of a comparison, unless it uses in another semantics especially, the section means the weight section and % means weight %.

[0041] Test partition 1 (manufacture of the poly methyl silsesquioxane system particle)
- 600ml of water and 8.3g of 28% aqueous ammonia were taught to example 1 flask, and mixture (3-glycero KISHIPURO pill trimethoxysilane 10.0g (0.039 mols) and methyl trimethoxysilane 70.7g (0.520 mols)) was dropped over 1 hour, agitating slowly under a room temperature. The two-layer condition disappeared in about 2 hours after reaction initiation, and the system of reaction turned into a homogeneous system, although the two-layer condition of a water layer and a silane layer is presented at first and the water layer had become cloudy with progress of a reaction. After agitating a little strongly on these conditions succeedingly for 3 hours, the white particle which deposited in the shape of suspension was carried out the ** exception. The obtained white particle was rinsed, hot air drying was performed at 150 degrees C for 3 hours, and 28g (P-1) of the poly methyl silsesquioxane particles was obtained.

[0042] - 600ml of water and 8.3g of 28% aqueous ammonia were taught to example 2 flask, and

methyl trimetoxysilane 129.2g (0.95 mols) was dropped over 1 hour under the room temperature, agitating slowly. Although the system of reaction was presenting the condition that the whole became cloudy at first, churning was succeedingly performed on these conditions for 3 hours. Moved the reaction mixture containing the white particle which deposited in the shape of suspension to the decanter with an agitator, and performed centrifugal separation, the particle was made to sediment, and the aqueous medium of a supernatant was removed. Next, 600ml water was added and washed and the same actuation as the above was performed. This is moved to a flask, and homogeneity was made to distribute a particle, although the particle obtained here is the poly methyl silsesquioxane particle, adding and agitating the 600ml [of water], and dodecylbenzenesulfonic acid 3 section. After adding methyl and 3-glycidoxy propyl dimethoxysilane 11.0g (0.05 mols) and agitating on these conditions for 2 hours, agitating under a room temperature, it was made to react to the bottom of ebullition of water further for 1 hour. The white particle was carried out the ** exception from the system of reaction, after rinsing, hot air drying was performed at 150 degrees C for 3 hours, and 46g (P-2) of PORIMECHIRU cis-sesquioxane system particles was obtained. In manufacture of this poly methyl silsesquioxane system particle (P-2), methyl and 3-glycero KISHIPURO pill siloxane unit are formed in process of the hydrolysis condensation polymerization reaction of the methyl and 3-glycidoxy propyl dimethoxysilane used as a raw material of the ring breakage addition reaction of the water to 3-glycidoxy propyl group. Thus, the poly methyl silsesquioxane system particle (P-2) obtained at a two-step reaction by forming a polysiloxane has the core shell structure which used as the core the polysiloxane part constituted per methyl siloxane, and this core and this shell combined mutually by siloxane association by using as shell the polysiloxane part constituted per methyl and 3-glycero KISHIPURO pill siloxane.

[0043] - Poly methyl silsesquioxane system particle (P-3) - (P-5) was manufactured like the case of the poly methyl silsesquioxane system particle (P-1) of three to example 5 example 1.

[0044] - The poly methyl silsesquioxane system particle (P-6) and (P-7) were manufactured like the case of the poly methyl silsesquioxane system particle (P-2) of an example 6 and seven examples 2.

[0045] - In manufacture of the poly methyl silsesquioxane system particle (P-1) of example of comparison 1 example 1, it replaced with mixture (3-glycero KISHIPURO pill trimethoxysilane 10.0g and methyl trimetoxysilane 70.7g), and the white particle of the letter of suspension which deposited from the system of reaction was carried out the ** exception like the case of the poly methyl silsesquioxane system particle (P-1) except having used methyl trimetoxysilane 76.0g (0.559 mols). The obtained white particle was rinsed, the vacuum drying was carried out to the bottom of a room temperature for 12 hours, and 32g (R-1) of the poly methyl silsesquioxane system particles was obtained.

[0046] - Hot air drying was performed for the poly methyl silsesquioxane system particle (R-1) 16 section of the example 1 of example of comparison 2 comparison at 150 degrees C for the container for 3 hours, and 12g (R-2) of the poly methyl silsesquioxane system particles was obtained.

[0047] The content and a result were shown in a table 1 about the poly methyl silsesquioxane system particle obtained in each example. In addition, the result in a table 1 is measured and computed by the following approaches.

[0048] Mean particle diameter: Water was made to distribute the poly methyl silsesquioxane system particle obtained in each example using a supersonic wave, and mean particle diameter was measured about the dispersing element with the ultracentrifuge type automatic

particle-size-distribution measuring instrument (Horiba CAPA-700 mold).

[0049] The silanol group on a particle front face: About the poly methyl silsesquioxane system particle obtained in each example, using FT-IR (Horiba FT-210 mold), the absorbance in characteristic absorption wave number 3750cm^{-1} of a silanol group was measured, the ratio to the absorbance of the poly methyl silsesquioxane system particle (R-1) was computed, respectively, and it considered as the content rate of the silanol group on a particle front face with this value. Therefore, as for the thing of 0, this value shows that the silanol group on a particle front face is not contained at all.

[0050]

[A table 1]

区 分	微粒子 の種類	構 成 単 位 の 種 類 と モ ル 比					平均 粒子 径 (μm)	シラノ ール基 含 有 割 合 (比)
		式1で示される シロキサン単位		式2で示さ れるシロキ	式4で示さ れるシロキ	式5で示さ れるシロキ		
		種 類	モル比	サン単位の モル比	サン単位の モル比	サン単位の モル比		
実施例 1	P-1	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	7.5	100	—	—	0.6	0.07
実施例 2	P-2	3-グリセロキシ プロピルメチルシ ロキサン単位	5.3	100	—	—	0.6	0.04
実施例 3	P-3	ジ(3-グリセロ キシプロピル)シ ロキサン単位	3.1	100	—	—	1.0	0.06
実施例 4	P-4	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	5	—	0.6	0.05
実施例 5	P-5	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	—	5	2.0	0.08
実施例 6	P-6	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	5	—	0.7	0.06
実施例 7	P-7	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	—	5	0.7	0.07
比較例 1	R-1	—	—	100	—	—	0.6	1.0
比較例 2	R-2	—	—	100	—	—	0.5	0.008

[0051] Test partition 2 (preparation of a dispersing element, and assessment of the wettability)
After taking the hydrophilic medium 94 section shown in the poly methyl silsesquioxane system particle 6 section and the table 2 which were obtained in each example of Examples 8a-14c and the example of comparison 3a - 4c test partition 1 and carrying out preliminary distribution by

the homomixer, it processed with the batch mold Sand grinder (IGARASHI machine company make) for 3 hours using the glass bead of 0.70mmphi, and the dispersing element was prepared. About each prepared dispersing element, macro-scopical observation was performed and the dispersibility as a wettability was evaluated by the following criteria. The result was shown in a table 2.

O : -- very -- stability O:stability **: -- a part -- x: in which sedimentation of the bottom particle of condensation is accepted -- [0052] in which a transparent solution layer and the separated particle layer are accepted clearly

[A table 2]

区 分	微粒子 の種類	親水性媒体		
		水	メタノール	エチレン グリコール
実施例 8a~ 8c	P-1	○	◎	◎
実施例 9a~ 9c	P-2	◎	◎	◎
実施例 10a~10c	P-3	○	◎	◎
実施例 11a~11c	P-4	○	◎	◎
実施例 12a~12c	P-5	○	◎	◎
実施例 13a~13c	P-6	◎	◎	◎
実施例 14a~14c	P-7	◎	◎	◎
比較例 3a~ 3c	R-1	△	○	△
比較例 4a~ 4c	R-2	×	×	×

[0053] For a~c appended to the number of each example in a table 2, c is the example for which a used water as a hydrophilic medium, the example [b] using the methanol as a hydrophilic medium, and the example [0054] using ethylene glycol as a hydrophilic medium. Test partition 3 (heat-resistant assessment of a dispersing element)

As heat-resistant assessment of a dispersing element, the polyester condensation polymerization reaction was presented with Examples 8c-14c and the examples 3c and 4c (example [all] using ethylene glycol as a hydrophilic medium) of a comparison, the condition of the particle in the obtained polyester polymer was observed, and thermal resistance was evaluated. That is, the manganese acetate 4 hydrate 0.07 section was taught to the polymerization can as the dimethyl terephthalate 194 section, the ethylene glycol 144 section, and an ester interchange catalyst, heating churning was carried out according to the conventional method, distilling off the methanol distilled out of the system of reaction, temperature up was carried out even to 230 degrees C, and the ester exchange reaction was performed. Next, after adding and agitating the trimethyl phosphate 0.07 section to this system of reaction and inactivating an ester interchange catalyst, the ethylene glycol dispersing element 10 section of each example immediately after preparation obtained in the test partition 2 and the antimony-trioxide 0.06 section were added, temperature up was carried out to the bottom of churning, the condensation polymerization reaction was performed, distilling off the ethylene glycol distilled off under 300-degree-C high vacuum according to a conventional method, and the polyethylene terephthalate of limiting viscosity 0.60 dl/g was obtained. The polyethylene terephthalate obtained here was dried at 120 degrees C, melting membrane formation was carried out using the extruding press machine with the melting temperature of 290 degrees C, and the film with a thickness of 15 micrometers was manufactured.

[0055] The 10mmx10mm wafer was extracted from the obtained polyester film. After etching the front face for this wafer with ion etching equipment and exposing an observation side, a floc lump's existence was observed using the scanning electron microscope (JEOL-T-300 by JEOL Co., Ltd.) about ten parts (25micrometerx25micrometer) of arbitration, and one 3500 times the scale factor of this estimated by the following criteria. The result was shown in a table 3.

O O:floc lump without :floc lump -- **** -- [0056] with many x:floc lumps permitted clearly
 **:floc lump accepted slightly

[A table 3]

区 分	微粒子 の種類	評 価
実施例 8c	P-1	○
実施例 9c	P-2	◎
実施例10c	P-3	○
実施例11c	P-4	○
実施例12c	P-5	○
実施例13c	P-6	◎
実施例14c	P-7	◎
比較例 3c	R-1	×
比較例 4c	R-2	△

[0057]

[Effect of the Invention] It excels in the wettability (getting wet *****) over a hydrophilic medium, secondary floc is not formed in this invention explained above in heat treatment, therefore there is already effectiveness of excelling in thermal resistance in it so that clearly.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116681

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 77/18

識別記号

F I

C 0 8 G 77/18

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-306646

(22) 出願日 平成9年(1997)10月20日

(71) 出願人 000210654

竹本油脂株式会社

愛知県蒲郡市港町2番5号

(72) 発明者 野田 一平

愛知県岡崎市土井町西善道36番地の3

(72) 発明者 山脇 正路

愛知県豊川市御油町後田3番地の2

(74) 代理人 弁理士 入山 宏正

(54) 【発明の名称】 ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子及びこれを親水性媒体中に分散させた分散体

(57) 【要約】

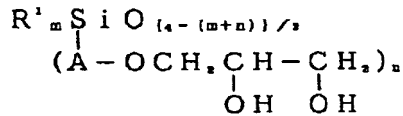
【課題】 親水性媒体に対する湿潤性に優れ、且つ耐熱性に優れるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子及びその分散体を提供する。

【解決手段】 それを主構成するシロキサン単位として、グリセリル基を有する有機基で置換された特定のオルガノシロキサン単位とメチルシロキサン単位とを有することを特徴とする。

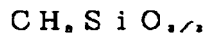
〔特許請求の範囲〕

【請求項1】 それを主構成するシロキサン単位として下記の式1で示されるシロキサン単位の一つ又は二つ以上と下記の式2で示されるシロキサン単位とを有することを特徴とするポリメチルシルセスキオキサン系微粒子。

【式1】



【式2】



(式1において、

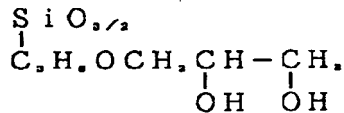
R¹: 炭素数1～3のアルキル基

A: 炭素数2～4のアルキレン基

m, n: mが0又は1であり、nが1又は2であって、且つm+n=1又は2を満足する整数)

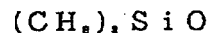
【請求項2】 式1で示されるシロキサン単位として下記の式3で示されるシロキサン単位を有する請求項1記載のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子。

【式3】



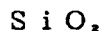
【請求項3】 シロキサン単位として下記の式4で示されるシロキサン単位を式2で示されるシロキサン単位に対し5モル%以下の割合で有する請求項1又は2記載のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子。

【式4】



【請求項4】 シロキサン単位として下記の式5で示されるシロキサン単位を式2で示されるシロキサン単位に対し5モル%以下の割合で有する請求項1又は2記載のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子。

【式5】



【請求項5】 式1で示されるシロキサン単位を式2で示されるシロキサン単位に対し1～10モル%の割合で有する請求項1、2、3又は4記載のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子。

【請求項6】 式2で示されるシロキサン単位で構成される部分、式2で示されるシロキサン単位及び式4で示されるシロキサン単位で構成される部分又は式2で示されるシロキサン単位及び式5で示されるシロキサン単位で構成される部分をコアとし、式1で示されるシロキサン単位で構成される部分又は式3で示されるシロキサン単位で構成される部分をシェルとするコア-シェル構造を有する請求項5記載のポリメチルシルセスキオキサン

系微粒子。

【請求項7】 平均粒子径が0.1～3.0μmである請求項1、2、3、4、5又は6記載のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を親水性媒体中に分散させた分散体。

【請求項9】 親水性媒体が、水、低級アルコール及び炭素数2～4のアルカンジオールから選ばれる一つ又は二つ以上の親水性媒体である請求項8記載の分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリメチルシルセスキオキサン系微粒子及びこれを親水性媒体中に分散させた分散体に関する。ポリオルガノシロキサン微粒子、シランカップリング剤等で表面処理されたシリカやアルミナ等の無機酸化物微粒子が合成樹脂やペイント等のフィラー、合成樹脂フィルム等の表面平滑剤として広く利用されている。これらの微粒子はそれが適用される媒体に対して優れた湿潤性（濡れや分散性）を発揮するように、その表面物性を適合させることが必要である。またこれらの微粒子はそれを含有する媒体系が熱処理された場合、優れた耐熱性を発揮して、該微粒子が凝集したり或はその湿潤性が低下することのないことが必要である。本発明は、媒体として親水性媒体を用いる場合に上記のような湿潤性と耐熱性とを同時に充足するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子及びこれを親水性媒体中に分散させた分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は、メチルトリクロロシラン又はメチルトリアルコキシシランを用いた水性ゾルーゲル法で得られる。このような方法で得られるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を親水性媒体中に分散させた分散体を用いる事例としては、該ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子をエチレングリコール中に分散させた分散体を用いてポリエステルを重合する例がある（特公平4-58818）。ところが、上記のような水性ゾルーゲル法で得られるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子には、その表面にシラノール基が多く残存しており、したがってエチレングリコール等の親水性媒体に対する湿潤性がよいという利点を有する反面、加熱工程例えばポリエステルの重合工程で表面に残存するシラノール基同士が脱水縮合を起こして二次凝集粒子を形成するという欠点がある。かかるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子については、その粒子表面に残存するシラノール基を強度に加熱乾燥して消去することやトリメチルアルコキシシランを用いて封鎖することも試みられているが、かくして表面に残存するシラノール基を消去したものや封鎖したものは、親水性媒体に対する湿潤性が著しく悪くなって

しまう。またエポキシ基を有するアルコキシシランで表面変性され、粒子表面にエポキシ基を有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子も提案されているが（特開平2-163127）、このものは耐熱性が悪く、加熱工程において二次凝集粒子や異常形状粒子が生成し易い。従来のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子では、親水性媒体に対する湿潤性と耐熱性とを両立させることができず、結果としてポリメチルシルセスキオキサン系微粒子の有する優れた特性を発揮させることができないのである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子では、親水性媒体に対する湿潤性と耐熱性とを両立させることができない点である。

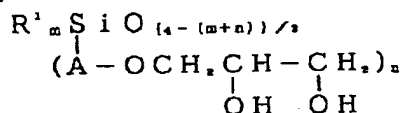
【0004】

【課題を解決するための手段】しかして本発明者らは、上記の課題を解決すべく研究した結果、それを主構成するシロキサン単位として、グリセリル基を有する有機基で置換された特定のオルガノシロキサン単位とメチルシロキサン単位とを有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子が正しく好適であることを見出した。

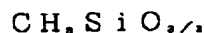
【0005】すなわち本発明は、それを主構成するシロキサン単位として下記の式1で示されるシロキサン単位の一つ又は二つ以上と下記の式2で示されるシロキサン単位とを有することを特徴とするポリメチルシルセスキオキサン系微粒子に係る。

【0006】

【式1】



【式2】



【0007】式1において、

R¹：炭素数1～3のアルキル基

A：炭素数2～4のアルキレン基

m、n：mが0又は1であり、nが1又は2であって、且つm+n=1又は2を満足する整数

【0008】本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は、式1で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物と式2で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物とを、水系媒体中でシラノール基の脱水縮合反応によって加水分解・縮重合させることにより得られるポリオルガノシロキサンである。

【0009】上記のような水系媒体中でのシラノール基の脱水縮合反応によって得られる本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は、1)全シラノール形成性

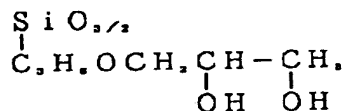
ケイ素化合物の混合系を用いてシラノール生成反応及びその脱水縮合反応を行なうことにより得られる均質系微粒子、2)式2で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物若しくはこれと後述するような式4又は式5で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物との混合物を用いてシラノール生成反応及びその脱水縮合反応を行なうことにより予めコアとなる微粒子を生成させておき、次にこのコアとなる微粒子に式1又は式3で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物を用いて同様にシラノール生成反応及びその脱水縮合反応を行なうことにより得られる所謂コア-シェル構造を有する微粒子を包含する。

【0010】式1で示されるシロキサン単位には、1)m=0、n=1の場合のシロキサン単位、2)m=0、n=2の場合のシロキサン単位、3)m=1、n=1の場合のシロキサン単位が包含される。上記の1)～3)の各シロキサン単位において、式1中のAは炭素数2～4のアルキレン基であり、また上記の3)のシロキサン単位において、式1中のR¹は炭素数1～3のアルキル基である。

【0011】式1で示される上記の1)～3)のシロキサン単位のなかでも、式1で示されるシロキサン単位としては、下記の式3で示されるシロキサン単位が好ましい。

【0012】

【式3】



【0013】本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は式1で示されるシロキサン単位と式2で示されるシロキサン単位とで主構成されて成るものであり、したがってそれを構成する全シロキサン単位中に式1で示されるシロキサン単位と式2で示されるシロキサン単位とをこれらの合計で少なくとも50モル%以上有するものであるが、75モル%以上有するものが好ましく、95モル%以上有するものが更に好ましい。

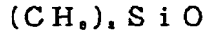
【0014】本発明は本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子において、式1で示されるシロキサン単位と式2で示されるシロキサン単位との割合を特に制限するものではなく、該ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子が適用される親水性媒体の種類によってその割合を適宜選択することができるが、通常式1で示されるシロキサン単位を式2で示されるシロキサン単位に対し10モル%以下、好ましくは1～10モル%の割合とする。

【0015】本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は、それを主構成するシロキサン単位として式1

で示されるシロキサン単位の一つ又は二つ以上と式2で示されるシロキサン単位とを有するものであるが、これらのシロキサン単位に加えて、下記の式4で示されるシロキサン単位を有することもできる。この場合、式4で示されるシロキサン単位の割合は、式2で示されるシロキサン単位に対し5モル%以下とする。

【0016】

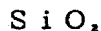
【式4】



【0017】また本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は式1で示されるシロキサン単位と式2で示されるシロキサン単位に加えて、下記の式5で示されるシロキサン単位を有することもできる。この場合、式5で示されるシロキサン単位の割合は、式2で示されるシロキサン単位に対し5モル%以下とする。

【0018】

【式5】



【0019】式4又は式5で示されるシロキサン単位を式2で示されるシロキサン単位に対し5モル%を超えて有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は、球状粒子の他に異常形状粒子を多く含むようになったり、また機械的物性が低下したりするために好ましくない。

【0020】本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子は前記したように式1で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物

(イ)と式2で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物(ロ)とを用いて、またこれらに加え式4で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物

(ハ)又は式5で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性ケイ素化合物(ニ)を用いて、水系媒体中で触媒存在下に加水分解・縮重合を行なう公知の方法、例えば特開昭63-295637号公報に記載された方法により製造することができる。

【0021】本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子の製造に用いるシラノール形成性ケイ素化合物を例示すると、シラノール形成性ケイ素化合物(イ)としては3-グリセロキシプロピルトリメトキシシラン、ジ(3-グリセロキシプロピル)ジメトキシシラン、メチル・3-グリセロキシプロピルジメトキシシラン等、シラノール形成性ケイ素化合物(ロ)としてはメチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルアセトキシシラン等、シラノール形成性ケイ素化合物(ハ)としてはジメチルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、オクタメチルテトラシロキサン等、シラノール形成性ケイ素化合物(ニ)としてはテトラエチルシリケート、テトラクロロシラン等が挙げられる。

【0022】本発明によれば、前記したポリメチルシルセスキオキサン系微粒子の製造において、シラノール形

成性ケイ素化合物(イ)としてケイ素原子がグリシドキシアルキルで置換されたシラン化合物を用い、水系媒体中でシラノール形成反応並びに生成したシラノール基の脱水縮合反応の過程でグリシドキシ基と水とを開環反応させて、グリセロキシ基を生成させることができる。

【0023】かかるグリシドキシ基を有するシラノール形成性ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジ(3-グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、メチル・3-グリシドキシプロピルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0024】かかる公知の方法で得られるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子には通常、ポリシロキサン形成反応に関与しなかったシラノール基が含有されてくる。本発明によれば、かかるシラノール基の含有割合を可及的に低下させたものが本発明の目的に適したものとなる。本発明はかかるシラノール基を低減させる方法を特に制限するものではないが、1) 100~200℃の温度で乾熱処理を行う方法、2) トリメチルメトキシシラン、トリエチルハイドロジェンシラン等のトリアルキルシラノール形成性ケイ素化合物を用い、これとシラノール基を脱水縮合させてシラノール基を封鎖する方法等が挙げられるが、これらのうちでは1)の乾熱処理が簡便で有利である。

【0025】本発明によれば、得られるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子表面の物性を特徴的に支配するのは微粒子表面に存在するシラノール基の含有割合である。かかる微粒子表面のシラノール基の含有割合は後述するFT-IRを用いて測定することができる。すなわち、特定の標準品に対するシラノール基の特性吸収波数における吸光度比によって算出される。この場合、本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子においては、標準品として水系ゾルーゲル法で得られた非加熱処理のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子の有する吸光度に対し吸光度比として0.15以下とすることが好ましく、0.1以下とするのが更に好ましい。

【0026】かくして得られる本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子はグリセロキシ基に基づく親水性を有しているため、親水性媒体、例えば水、低級アルコール、エチレングリコールに対し湿潤性の優れたものとなり、また前記したように粒子表面に親水性を付与しているのがグリセロキシ基のため、シラノール基とは異なり、加熱処理によっても物性が変化することがなく、耐熱性の優れたものとなる。

【0027】本発明はポリメチルシルセスキオキサン系微粒子について、その粒子径を特に制限するものではないが、通常平均粒子径として0.1~3.0μmのものが有利に適用できる。

【0028】本発明の分散体は、以上説明したような本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を親水性媒体中に分散させたものである。本発明はここで用いる

親水性媒体を特に制限するものではないが、かかる親水性媒体としては、1) 水、2) メタノール、エタノール等の低級アルコール、3) エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の炭素数2~4のアルカンジオール、4) 前記1)~3)の混合媒体が挙げられる。

【0029】本発明は分散体を調製する方法を特に制限するものではないが、分散体の調製に際しては、ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子中に含まれる二次凝集粒子を解砕処理して一次粒子とすることが好ましい。これには例えば、1) ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を乾式解砕処理した後、機械的攪拌混合手段で親水性媒体中に分散させる方法、2) ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を機械的攪拌混合手段で親水性媒体中へ分散させた後、湿式解砕処理する方法等が挙げられる。前記した機械的攪拌混合手段としては、公知のホモミキサー、サンドグラインダー、湿式ボールミル等が挙げられる。本発明において分散体としては、通常親水性媒体に対してポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を1~40重量%の割合で分散させたものを調製する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子の実施形態としては、次の1)~7)が好適例として挙げられる。

1) それを構成するシロキサン単位として3-グリセロキシプロピルシロキサン単位/メチルシロキサン単位=7.5/100(モル比)の割合で有する平均粒子径0.6 μ mの均質系ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-1)

【0031】2) それを構成するシロキサン単位として3-グリセロキシプロピルメチルシロキサン単位/メチルシロキサン単位=5.3/100(モル比)の割合で有する微粒子であって、メチルシロキサン単位で構成される部分をコアとし、3-グリセロキシプロピルメチルシロキサン単位で構成される部分をシェルとする平均粒子径0.6 μ mのコア-シェル構造を有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-2)

【0032】3) それを構成するシロキサン単位としてジ(3-グリセロキシプロピル)シロキサン単位/メチルシロキサン単位=3.1/100(モル比)の割合で有する平均粒子径1.0 μ mの均質系ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-3)

【0033】4) それを構成するシロキサン単位として3-グリセロキシプロピルシロキサン単位/メチルシロキサン単位/ジメチルシロキサン単位=10/100/5(モル比)の割合で有する平均粒子径0.6 μ mの均質系ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-4)

【0034】5) それを構成するシロキサン単位として3-グリセロキシプロピルシロキサン単位/メチルシロキサン単位/無水ケイ酸単位=10/100/5(モル

比)の割合で有する平均粒子径2.0 μ mの均質系ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-5)

【0035】6) それを構成するシロキサン単位として3-グリセロキシプロピルシロキサン単位/メチルシロキサン単位/ジメチルシロキサン単位=10/100/5(モル比)の割合で有する微粒子であって、メチルシロキサン単位及びジメチルシロキサン単位で構成される部分をコアとし、3-グリセロキシプロピルシロキサン単位で構成される部分をシェルとする平均粒子径0.7 μ mのコア-シェル構造を有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-6)

【0036】7) それを構成するシロキサン単位として3-グリセロキシプロピルシロキサン単位/メチルシロキサン単位/無水ケイ酸単位=10/100/5(モル比)の割合で有する微粒子であって、メチルシロキサン単位及び無水ケイ酸単位で構成される部分をコアとし、3-グリセロキシプロピルシロキサン単位で構成される部分をシェルとする平均粒子径0.7 μ mのコア-シェル構造を有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-7)

【0037】本発明の分散体の実施形態としては、次の8)~10)が好適例として挙げられる。

8) 前記した1)~7)のいずれかのポリメチルシルセスキオキサン系微粒子6重量部を水94重量部に分散させた分散体。

【0038】9) 前記した1)~7)のいずれかのポリメチルシルセスキオキサン系微粒子6重量部をメタノール94重量部に分散させた分散体。

【0039】10) 前記した1)~7)のいずれかのポリメチルシルセスキオキサン系微粒子6重量部をエチレングリコール94重量部に分散させた分散体。

【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の構成及び効果を具体的に示すが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例及び比較例において、特に別の意味で用いない限り、部は重量部を、また%は重量%を意味する。

【0041】試験区分1(ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子の製造)

・実施例1

フラスコに水600ml及び28%アンモニア水8.3gを仕込み、室温下でゆっくり攪拌しながら3-グリセロキシプロピルトリメトキシシラン10.0g(0.039モル)とメチルトリメトキシシラン70.7g(0.520モル)との混合物を1時間かけて滴下した。反応系は最初水層とシラン層との2層状態を呈しており、反応の進行に伴い水層が白濁してきたが、反応開始後約2時間で2層状態が消失して均一系となった。引き続き同条件で3時間やや強く攪拌を行なった後、懸濁状に析出した白色微粒子を濾別した。得られた白色微粒子を水洗

し、150℃で3時間、熱風乾燥を行なってポリメチルシルセスキオキサン微粒子(P-1)28gを得た。

【0042】・実施例2

フラスコに水600ml及び28%アンモニア水8.3gを仕込み室温下、ゆっくり攪拌しながらメチルトリメトキシシラン129.2g(0.95モル)を1時間かけて滴下した。反応系は最初全体が白濁した状態を呈していたが、引き続き同条件で3時間攪拌を行った。懸濁状に析出した白色微粒子を含む反応液を攪拌機付きデカンターに移し、遠心分離を行ない微粒子を沈降させ、上澄みの水性媒体を除去した。次に600mlの水を加えて洗浄し、上記と同様の操作を行なった。ここで得られた微粒子はポリメチルシルセスキオキサン微粒子であるが、これをフラスコに移し、水600ml及びドデシルベンゼンスルホン酸3部を加えて攪拌しながら微粒子を均一に分散させた。室温下で攪拌しながらメチル・3-グリシドキシプロピルジメトキシシラン11.0g(0.05モル)を加え、同条件で2時間攪拌した後、更に水の沸騰下に1時間反応させた。反応系から白色微粒子を濾別し、水洗した後、150℃で3時間、熱風乾燥を行なってポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-2)46gを得た。かかるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-2)の製造においては、原料として用いたメチル・3-グリシドキシプロピルジメトキシシランの加水分解縮重合反応の過程で3-グリシドキシプロピル基への水の開環付加反応により、メチル・3-グリセロキシプロピルシロキサン単位が形成される。このようにポリシロキサンの形成を2段階で行なって得られるポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-2)はメチルシロキサン単位で構成されたポリシロキサン部分をコアとし、メチル・3-グリセロキシプロピルシロキサン単位で構成されたポリシロキサン部分をシェルとして、且つ該コアと該シェルとがシロキサン結合によって相互に結合したコア-シェル構造を有するものとなる。

【0043】・実施例3～5

実施例1のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-1)の場合と同様にしてポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-3)～(P-5)を製造した。

【0044】・実施例6, 7

実施例2のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-2)の場合と同様にしてポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-6), (P-7)を製造した。

【0045】・比較例1

実施例1のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-1)の製造において、3-グリセロキシプロピルジメトキシシラン10.0gとメチルトリメトキシシラン70.7gとの混合物に代えて、メチルトリメトキシシラン76.0g(0.559モル)を用いた以外は、ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(P-1)の場合と同様にして、反応系から析出した懸濁状の白色微粒子を濾別した。得られた白色微粒子を水洗し、室温下に12時間真空乾燥してポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(R-1)32gを得た。

【0046】・比較例2

比較例1のポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(R-1)16部を容器にとり、150℃で3時間熱風乾燥を行なってポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(R-2)12gを得た。

【0047】各例で得られたポリメチルシルセスキオキサン系微粒子についてその内容及び結果を表1に示した。尚、表1中の結果は以下の方法で測定し、算出したものである。

【0048】平均粒子径：各例で得たポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を超音波を用いて水に分散させ、その分散体について超遠心式自動粒度分布測定器(堀場製作所製のCAPA-700型)で平均粒子径を測定した。

【0049】粒子表面上のシラノール基：各例で得たポリメチルシルセスキオキサン系微粒子について、FT-IR(堀場製作所製のFT-210型)を用い、シラノール基の特性吸収波数3750cm⁻¹における吸光度を測定し、ポリメチルシルセスキオキサン系微粒子(R-1)の吸光度に対する比をそれぞれ算出して、この値をもって粒子表面上のシラノール基の含有割合とした。したがってこの値が0のものは粒子表面上のシラノール基が全く含まれていないことを示す。

【0050】

【表1】

区 分	微粒子 の種類	構 成 単 位 の 種 類 と モ ル 比					平均 粒子 径 (μm)	シリ ール基 含 有 割 合 (比)
		式1で示される シロキサン単位		式2で示さ れるシロキ	式4で示さ れるシロキ	式5で示さ れるシロキ		
		種 類	モル比	サン単位の モル比	サン単位の モル比	サン単位の モル比		
実施例 1	P-1	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	7.5	100	—	—	0.6	0.07
実施例 2	P-2	3-グリセロキシ プロピルメチルシ ロキサン単位	5.3	100	—	—	0.6	0.04
実施例 3	P-3	ジ(3-グリセロ キシプロピル)シ ロキサン単位	3.1	100	—	—	1.0	0.06
実施例 4	P-4	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	5	—	0.6	0.05
実施例 5	P-5	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	—	5	2.0	0.08
実施例 6	P-6	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	5	—	0.7	0.06
実施例 7	P-7	3-グリセロキシ プロピルシロキサ ン単位	10	100	—	5	0.7	0.07
比較例 1	R-1	—	—	100	—	—	0.6	1.0
比較例 2	R-2	—	—	100	—	—	0.5	0.008

【0051】試験区分2（分散体の調製及びその湿潤性の評価）

実施例8a～14c及び比較例3a～4c

試験区分1の各例で得たポリメチルシルセスキオキサン系微粒子6部及び表2に示す親水性媒体94部をとり、ホモミキサーで予備分散した後、0.70mmφのガラスビーズを用いてパッチ型サンドグラインダー（イガラシ機械社製）で3時間処理して分散体を調製した。調製した各分散体について、肉眼観察を行ない、下記の基準で

湿潤性としての分散性を評価した。結果を表2に示した。

◎：極めて安定

○：安定

△：一部凝集下粒子の沈降が認められる

×：透明な液層と分離した粒子層がはっきり認められる

【0052】

【表2】

区 分	微粒子 の種類	親水性媒体		
		水	メタノール	エチレン グリコール
実施例 8a~8c	P-1	○	◎	◎
実施例 9a~9c	P-2	◎	◎	◎
実施例 10a~10c	P-3	○	◎	◎
実施例 11a~11c	P-4	○	◎	◎
実施例 12a~12c	P-5	○	◎	◎
実施例 13a~13c	P-6	◎	◎	◎
実施例 14a~14c	P-7	◎	◎	◎
比較例 3a~3c	R-1	△	○	△
比較例 4a~4c	R-2	×	×	×

【0053】表2において、各例の番号に付記したa~cは、aが親水性媒体として水を用いた例、bが親水性媒体としてメタノールを用いた例、cが親水性媒体としてエチレングリコールを用いた例

【0054】試験区分3（分散体の耐熱性の評価）

分散体の耐熱性評価として、実施例8c~14c及び比較例3c、4c（いずれも親水性媒体としてエチレングリコールを用いた例）をポリエステル縮重合反応に供し、得られたポリエステル重合体中における微粒子の状態を観察し、耐熱性を評価した。すなわち、ジメチルテレフタレート194部、エチレングリコール144部及びエステル交換触媒として酢酸マンガン4水和物0.07部を重合缶に仕込み、常法にしたがって加熱攪拌し、反応系から留去するメタノールを留去しながら230℃にまで昇温してエステル交換反応を行なった。次にこの反応系にトリメチルフォスフェート0.07部を加えて攪拌し、エステル交換触媒を不活性化した後、試験区分2で得られた調製直後の各例のエチレングリコール分散体10部及び三酸化アンチモン0.06部を加えて攪拌下に昇温し、常法にしたがって300℃高真空下に留去するエチレングリコールを留去しながら縮重合反応を行なって、極限粘度0.60dl/gのポリエチレンテレフタレートを得た。ここで得られたポリエチレンテレフタレートを120℃で乾燥し、熔融温度290℃で押出成形機を用いて熔融成膜し、厚さ15μmのフィルムを製造した。

【0055】得られたポリエステルフィルムから10mm×10mmの小片を採取した。この小片をイオン・エッチング装置により表面をエッチングして観察面を露出させ

た後、倍率3500倍にて、任意の箇所（25μm×25μm）10点について走査型電子顕微鏡（日本電子社製のJEOLE-T-300）を用いて凝集粒子塊の有無を観察し、次の基準によって評価した。結果を表3に示した。

◎：凝集粒子塊が全くない

○：凝集粒子塊が極く僅かに認められる

△：凝集粒子塊が明らかに認められる

×：凝集粒子塊が多い

【0056】

【表3】

区 分	微粒子 の種類	評 価
実施例 8c	P-1	○
実施例 9c	P-2	◎
実施例 10c	P-3	○
実施例 11c	P-4	○
実施例 12c	P-5	○
実施例 13c	P-6	◎
実施例 14c	P-7	◎
比較例 3c	R-1	×
比較例 4c	R-2	△

【0057】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、親水性媒体に対する湿潤性（濡れや分散性）に優れ、且つ熱処理において二次凝集粒子を形成しない、したがって耐熱性に優れるという効果がある。